

## ビス(イミノ)ピロール部位を有する大環状配位子を用いたアミドおよびイミド架橋二核鉄錯体の合成と反応

(阪大院理) ○平田 愛弥・山中 慶太・畑中 翼・船橋 靖博

Synthesis and Reactions of Dinuclear Iron Complexes Bridged by Amide and Imide Ligands with a Macrocyclic Ligand Bearing Bis(imino)pyrrole Moieties (*Osaka Univ.*) ○Ami Hirata, Keita Yamanaka, Tsubasa Hatanaka, Yasuhiro Funahashi

We have previously found that a diiron disilazide complex **1** can be synthesized by the reaction of the macrocyclic ligand  $H_2L^{Pr}$  with iron bisamide. In this study, we synthesized complexes with  $\mu$ -amide and  $\mu$ -imide ligands using **1**, and studied their reactivity. The diiron(II) anilide-bridged complex **2** was successfully synthesized by the reaction of **1** with aniline. Notably, **2** catalyzed the disproportionation of 1,2-diphenylhydrazine, quantitatively producing aniline and azobenzene. In addition, the diiron(III) sulfide-bridged complex **3** was synthesized by reacting **1** with 4-*t*-BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SH and S<sub>8</sub>. Furthermore, the diiron(III) imide-sulfide-bridged complexes **4** and **5** were obtained by the reaction of **3** with PPh<sub>3</sub> and N<sub>3</sub>R (R = Ad, Mes).

**Keywords:** Macrocyclic Ligands; Dinuclear Iron Complexes; Anilide Complexes; Imide-Sulfide Complexes; Disproportionation

我々はこれまでに、大環状配位子  $H_2L^{Pr}$  に対し鉄ビスアミドを作用させることで二核鉄ジシラジド錯体 **1** が得られること、また **1** を出発として様々な架橋配位子を有する二核錯体が合成可能なことを見出している(**Figure 1**)。今回、架橋配位子としてアミド ( $NR_2^-$ ) やイミド ( $NR_2^+$ ) を導入した錯体を合成し、その反応性を調査した。

目的とする二核鉄(II)アニリド架橋錯体 **2** は、**1** に対しアニリンを作用させ合成した。興味深いことに、**2** は 1,2-ジフェニルヒドラジンの不均化反応を触媒可能であり、室温で 4.5 時間後には定量的にアニリンおよびアゾベンゼンが生成することがわかった。本反応の中間体として、二核鉄(III)ビス- $\mu$ -イミド種の形成が示唆されたため、続いてイミド架橋錯体の合成を試みた。その結果、**1** に対し 4-*t*-BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SH と S<sub>8</sub> を順次作用させることで二核鉄(III)スルフィド架橋錯体 **3** が、さらに **3** に対し PPh<sub>3</sub> と N<sub>3</sub>R (R = Ad, Mes)を作用させることで二核鉄(III)イミド-スルフィド架橋錯体 **4**、**5** が合成できた。電気化学測定の結果、錯体 **4**、**5** はイミド配位子の高い電子供与性により、酸化還元波が錯体 **3** と比較して負側に観測されることがわかった。

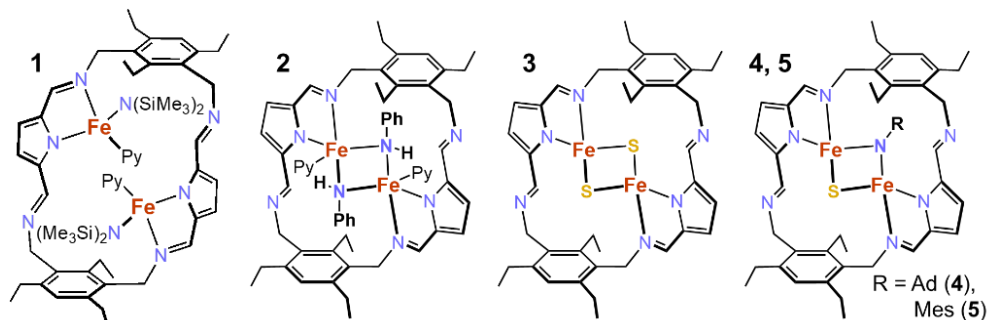


Figure 1. 錯体 1–5 の構造